

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68156 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 15/18**, (74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner usw.**; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/03012**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 2001 (16.03.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 13 217.0 17. März 2000 (17.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ENGELHARDT, Friedrich** [DE/DE]; Hünfelderstr. 20, 60386 Frankfurt (DE). **HERFERT, Norbert** [DE/DE]; Obergasse 59a, 63674 Altenstadt (DE). **DANIEL, Thomas** [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). **FRENZ, Volker** [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, 55246 Mainz-Kostheim (DE). **RIEGEL, Ulrich** [DE/DE]; Steinäckerstr. 6, 60386 Frankfurt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/68156 A1

(54) Title: HYDROPHILOUS, HYDROGEL-FORMING POLYMERS THAT ARE CAPABLE OF SWELLING AND COMPRIZE AN ALUMOSILICATE PORTION

(54) Bezeichnung: HYDROPHILE, QUELLFÄHIGE HYDROGEL-BILDENDE POLYMERE MIT ALUMOSILIKATANTEIL

(57) Abstract: The present invention relates to hydrophilous, hydrogel-forming polymers that are capable of swelling and comprise an alumosilicate portion. The invention also relates to the use of said polymers as superabsorbents for absorbing aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellsfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil und die Verwendung dieser Polymere als Superabsorber zur Absorption wässriger Flüssigkeiten.

Hydrophile, quellfähige Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil und die Verwendung dieser Polymere als sogenannte Superabsorber zur Absorption wässriger Flüssigkeiten.

Finden Hydrogele im Hygienebereich Anwendung, so werden sie Körperflüssigkeiten wie Urin oder Menstruationsblut ausgesetzt. Die Körperflüssigkeiten können unangenehm riechende Komponenten enthalten oder bilden. Da es aus Kostengründen unerwünscht ist, den Hygieneartikel nach jedem Absorptionsvorgang zu wechseln, ist es erforderlich, die Geruchsfaktoren zu eliminieren.

U.S. Patent 5,037,412 beschreibt den Einsatz einer desodorierenden Substanzmischung in Flüssigkeiten absorbierenden Artikeln, die es erlaubt, die Geruchsentwicklung aus sauren, basischen und neutralen Komponenten zu absorbieren. Die Substanzen, die der Absorption saurer Gerüche dienen, sind typischerweise anorganische Carbonate, Bicarbonate, Phosphate, Biphosphate, Sulfate, Bisulfate oder Mischungen derselben mit einem pH-Wert von größer als 7. Die anorganischen Komponenten machen 40 bis 65 % der desodorierenden Mischung aus. Die Bindung basischer geruchsbildender Substanzen erfolgt über saure Substanzen wie Ascorbinsäure, Stearinsäure, Zitronensäure, Maleinsäure oder Polyacrylsäure. Letztere werden zu 30 – 45 % in der desodorierenden Mischung eingesetzt. Zur Absorption neutraler Gerüche dienen neutrale Komponenten wie Aktivkohle, Silica, Polystyrollderivate, Zeolithe, Molekularsieb und Stärke mit Einsatzmengen bis 10 % der Gesamtmasse. Ein Vorteil besteht im Einsatz der trockenen desodorierenden Substanzmischung, die im Gegensatz zu den sonst üblichen flüssigen Deodorants, die der superabsorbierenden Substanz zugesetzt werden, keine spezielle Herstellung und Verpackung benötigt. Als Nachteil erweist sich allerdings der getrennte Einbau der desodorierenden Substanzmischung und des superabsorbierenden Materials in den Hygieneartikel, so daß durch diese Technik Abstriche bei Absorptionsvermögen und Geruchsbindung in Kauf zu nehmen sind.

US 4,795,482 beschreibt den Einsatz eines Molekularsiebs des Typs $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit molarem Verhältnis von mindestens 35, bevorzugt 200 bis 500, bei der Geruchsbindung. Mindestens 90 % der Gerüststruktur müssen aus Siliciumoxid-Tetraedern bestehen. Der Poren-

durchmesser sollte mindestens 0.55 nm betragen. Nachteilig wirkt sich die geringe Absorptionskapazität des Materials von weniger als 10 Gew.% aus (Testung an Wasser).

5 WO 98/28478 beschreibt einen Hygieneartikel, der aus einer Schicht mit hydrophilem Fasermaterial besteht und unter Einsatz von Latexbindern und unter Zusatz einer Mischung aus einer geruchsbindenden bzw. die Geruchsbildung hemmenden Substanz und wasserabsorbierenden Partikeln hergestellt ist. Geruchsbindende
10 bzw. die Geruchsbildung hemmende Substanzen sind antibakterielle Verbindungen, wie z.B. halogenierte Phenylene, Kupferverbindungen, insbes. Kupferacetat, Zeolithe, und saure Substanzen, wie Ascorbinsäure, Stearinsäure, Zitronensäure, Maleinsäure und Polyacrylsäure. Nachteilig ist auch hier der getrennte Einbau von
15 Flüssigkeiten absorbierendem geruchshemmendem Material und superabsorbierender Komponente, die bei Kombination in aller Regel ein schlechteres Eigenschaftsprofil aufweisen als die Einzelkomponenten.

20 Die Herstellung und Verwendung der zur Hydrogelbildung befähigten, Flüssigkeiten absorbierenden Polymere ist in zahlreichen Patentpublikationen beschrieben, wie z.B. EP-A-316 792, EP-A-400 283, EP-A-343 427, EP-A-205 674, DE 4 418 818.

25 Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck bilden, werden die Polymerisat-Partikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung, der sogenannten Nachvernetzung, unterworfen.

30 Bevorzugt werden zur Nachvernetzung solche Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymere kovalente Bindungen ausbilden können, siehe z. B. EP-A-0 349 240 und US 5,409,771. Man bezeichnet solche Substanzen als Vernetzungsmittel oder Vernetzer.

Die nachträgliche Zugabe von feinteiligen amorphen Polykieselsäuren (Silica), wie AEROSIL® oder CAB-O-SIL® oder Bentoniten, auf die Oberfläche von Pulvern oder Granulaten zur Konfektionierung
40 absorbierender Polymere ist ebenfalls bekannt. So lehren die US 5,140,076 und US 4,734,478 den Zusatz von Silica bei der Oberflächennachvernetzung von trockenen Pulvern absorbierender Polymere mit carboxylgruppenreaktiven Vernetzersubstanzen. Ferner beschreibt die US-4 286 082 Mischungen von Silica mit absorbierenden
45 Polymeren für den Einsatz in Hygieneartikeln.

Die JP 65 133 028A und JP 61 017 542B beschreiben Mischungen von

hydrophoben Silica-Typen mit absorbierenden Polymeren. Die EP-A-0 341 951, US 4,990,338 und US 5,035,892 beschreiben den Einsatz von Silica bei der Herstellung antimikrobiell ausgerüsteter absorbierender Polymere. In der US 4,535,098 und EP-A-0 227 666 ist 5 schließlich der Zusatz von kolloidalen Trägersubstanzen auf Basis Silica zur Steigerung der Gelstärke absorbierender Polymere beschrieben.

Generell werden durch diese Mischungen der getrockneten superabsorbierenden Polymere mit Silica-Pulver, bei denen die Zusatzstoffe lediglich auf der Oberfläche des Polymers haften, die Oberflächeneigenschaften der absorbierenden Hydrogele, nicht jedoch die intrinsischen Absorptionseigenschaften verändert. So werden sie z.B. hydrophiliert oder hydrophobiert, wodurch vorrangig die Flüssigkeitsaufnahmgeschwindigkeit beeinflußt wird. 15

In der WO 99/64515 ist die Herstellung wässrige Flüssigkeiten absorbierender Hydrogele durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Carbonsäuren beschrieben, wobei Silikate vor, während und 20 nach der Polymerisation zugegeben werden. Die gequollenen Polymerpartikel weisen zwar eine verbesserte mechanische Stabilität, sowie eine gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität auf. Wegen der fehlenden Ladungen im Silikat-Grundgerüst kann sich jedoch kein osmotischer Druck aufbauen. Somit liefert ein neutrales Silikat- 25 Grundgerüst keinen Beitrag zum osmotischen Quelldruck des Hydrogels, was sich negativ auf das Absorptionsvermögen auswirkt.

Die WO 99/55767 beschreibt ionisch vernetzte Hydrogele durch Polymerisation carboxylgruppenhaltiger Monomere, wobei vor, während 30 und nach der Polymerisation Aluminationen zugesetzt werden. Die Gegenwart ionischer Vernetzungsstellen gewährleistet zwar durch deren Rekombinationsfähigkeit eine verbesserte Gelstabilität bei mechanischer Belastung. Die Salzstabilität dieser Hydrogele ist jedoch unzureichend, so daß ein vorzeitiges Kollabieren der Netzwerkstruktur bei höheren Salzgehalten nicht zu vermeiden ist. 35

Allen diesen Polymeren ist jedoch gemeinsam, dass die Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Permeabilität) durch gequollenes Gel unbefriedigend ist.

40 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Hydrogel-bildende Polymere bereitzustellen, welche gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität sowie verbesserte Geruchsbindungseigenschaften aufweisen.

45 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil gelöst. Hydrogele mit Alumosili-

katstruktur entstehen durch Verwendung von Alumosilikaten, die vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion, aber noch vor der Trocknung der Hydrogele diesen zugesetzt werden. Die Alumosilikatstrukturen können hierbei auch in-situ im Reaktionsmedium 5 generiert werden.

Unter dem Begriff Alumosilikate versteht man Silikate, in denen die Siliciumatome teilweise durch Aluminiumatome ersetzt sind. Da das Aluminiumatom eine positive Kernladung weniger als das Siliciumatom aufweist, erhöht sich mit jedem an Stelle eines Siliciumatoms eintretenden Aluminiumatom die negative Ladung des Gitter-Anions um eine Einheit, so daß zur Neutralisation des Moleküls zusätzliche Kationen erforderlich sind. Neben den Aluminiumatomen können Alumosilikate auch weitere Metallatome eingebaut enthalten, insbesondere Alkali- u. Erdalkalimetallatome, wie Na, K, Mg, Ca, Fe, Zn. Die Alumosilikate können Schichtstruktur oder Raumnetzstruktur aufweisen. Erfindungsgemäß brauchbar sind sowohl natürlich vorkommende als auch synthetische Alumosilikate.

20 Alumosilikate sind zum einen als natürlich vorkommende Substanzen bei den Glimmern zu finden. Glimmer sind Schichtsilikate mit Blattstruktur und bestehen aus Tetraederschichten, die durch Kondensation aufgebaut werden können. Die Tetraeder einer Schicht sind dabei alle in eine Richtung ausgerichtet und es ist stets 25 eine Oktaederschicht an kondensiert. Je nachdem, wie die Oktaederschicht aufgebaut ist, unterscheidet man tri-oktaedrische und di-oktaedrische Schichtsilikate, siehe z. B. Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16, 551-562 (1990). Innerhalb der Tetraederschichten sind dabei einzelne Siliciumatome durch Aluminiumatome ersetzt. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß brauchbares Alumosilikat mit Schichtstruktur ist das 30 synthetische Alumosilikat Saponit. Synthetischer Saponit (CAS-Nr. 1319-41-1) ist im Handel als weißes, geruchloses Pulver erhältlich und besitzt die Formel

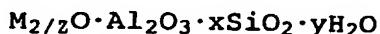
35



Es handelt sich um ein tri-oktaedrisches Schichtsilikat. Die negative Überschuladung in den Silikatschichten, die durch den teilweisen Austausch der Si-Atome durch Aluminium resultiert, wird durch zwischengelagerte Natrium-Ionen kompensiert, die wiederum leicht durch andere Kationen ausgetauscht werden können. Beispiele für brauchbare natürlich vorkommende Glimmer sind Muscovit, Biotit, Phlogopit, Lepidolith, Zinnwaldit, Paragonit, 45 Montmorillonit.

5

In der Raumnetzstruktur sind die übereinanderliegenden Schichten wie beim Siliciumdioxid durch feste Atombindungen miteinander verknüpft. Es liegt also ein hochkristallines Alumosilikat-Netzwerk vor, das aus den tetraedrischen Einheiten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and 5 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ aufgebaut ist. Silicium und Aluminium sind über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Es liegt also ein festes, anionisches Raumnetzwerk vor, welches von langen Kanälen durchzogen ist. Im Innern dieser Röhren befinden sich die Wassermoleküle und die Alkali- bzw. Erdalkalitionen der Alumosilikate. Sie können 10 leicht ausgetauscht werden, ohne daß sich der Charakter des Kristallgitters ändert. Bevorzugte Alumosilikate mit Raumnetzstruktur sind Zeolithe der Zusammensetzung



15

worin M für H oder ein ein- oder zweiwertiges Metall steht, z der Wertigkeit von M entspricht, x für eine Zahl im Bereich von 1,8 bis 12 steht u.

20 y für 0 bis 8 steht.

M steht insbesondere für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, wie Na, K, Mg oder Ca.

Zeolithe, einschließlich ihrer Gewinnung und der Herstellung synthetischer Zeolithe ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of 25 Industrial Chemistry, VCH-Wiley, Vol. A 28, 475-504, 1996.

Beispiele für brauchbare Zeolithe sind Mordenit, Heulandit, Eriornit sowie die synthetischen Zeolithe Zeolith NaA, NaY, ZSM-5 und insbesondere die Wessalith-Typen (Fa. Degussa).

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere erfolgt durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden olefinisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen, wobei vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion ein Alumosilikat zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel danach 35 bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

Die Alumosilikat-Verbindungen werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 100 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 80 Gew.%, insbesondere 0,5 bis 50 Gew.%, speziell 1 bis 10 Gew.%, berechnet 40 auf den Feststoffgehalt an Alumosilikat und bezogen auf das Polymergewicht ohne Alumosilikatverbindung, eingesetzt.

Hydrogel-bildende Polymere sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Ppropf(co)polymere von einem 45 oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Ppropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in

6

wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarerivate, Alginate und Carrageenane.

Bevorzugte Hydrogel-bildende Polymere sind vernetzte (Co)Polymere mit Säuregruppen, die vollständig oder teilweise in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze, vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wäßrigen Flüssigkeiten besonders stark zu Gelen auf.

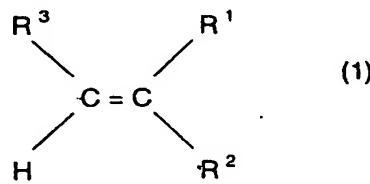
10 Bevorzugt sind Polymere, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen (Gelvernetzung, siehe z. B.
 15 EP 671 418 A).

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₂₅-Carbonsäuren oder deren Anhydride, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itacon-säure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomere können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Die bevorzugt eingesetzten Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (1)

40

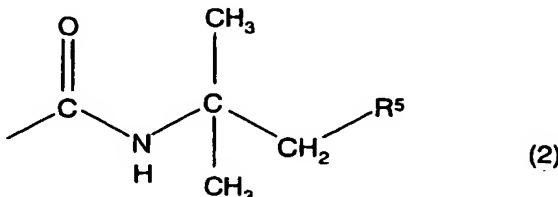


worin

10 R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

15 R² die Gruppe -COOR⁴, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die mit (C₁ - C₄)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel (2)

5



20 R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe,

25 R⁴ Wasserstoff, Amino- oder Hydroxy-(C₁ - C₄)-Alkyl und

30 R⁵ die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe oder die Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C₁-C₄)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

20

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzupolymerisieren, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den säuregruppenträgenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geei-

gnete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese säuregruppenfreien Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese Säuregruppen freien Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% zugesetzt.

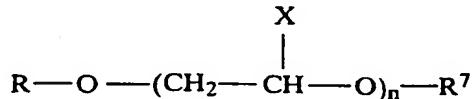
10

Bevorzugt sind vernetzte Polymere aus säuregruppentragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und keine bzw. 0,1–40 Gew.-%, bezogen auf das Ge-15 samtgewicht des Polymers, monoethylenisch ungesättigten Monomere ohne Säuregruppen einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_{12} -Carbonsäuren, insbesondere C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren, und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25–100% als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Geeignete Ppropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulose-derivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel

30



35

wobei

R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, 40 Phenyl oder (Meth)acryloyl,
 X Wasserstoff oder Methyl und
 n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.
 R^6 und R^7 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_2 - C_6)-Alkenyl oder Phenyl.

45

Die erfindungsgemäßen Polymere können durch Zusatz von Alumosilikatverbindungen zu den oben bezeichneten Monomeren und / oder Grundpolymeren ohne Zusatz von Vernetzersubstanzen erhalten werden. Bevorzugt werden jedoch Vernetzersubstanzen zugesetzt.

5

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenlykoldiacrylate und Polyethylenlykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenlykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenlykoldiacrylat, Ethylenlykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. mehrfach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Dialkylallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenlykoldivinylether von Polyethylenlykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrit-triallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenlykoldiglycidylether oder Polyethylenlykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenlykoldiacrylate und Polyethylenlykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenlykoldiacrylat, Ethylenlykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethy-

10

lacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z. B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-Methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie 5 N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-Methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethyliimidazolin oder 1-Vinyl-2-Propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylamino-10 ethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Ferner kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

15 Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d. h. Hydroxyl-, 20 Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylene-25 xid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerin-polyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykol-diglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylen-30 diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methyl- α -fluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-Dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazoline-35 diene, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymeren von Diallyldimethylammoniumchlorid, sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenfalls mit beispielweise 40 Methylchlorid quaterniert sind.

11

Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Polyamine oder deren quaternierte Salze. Als Polyamine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000 in Betracht.

Die Menge an Vernetzer liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxide, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperroxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperroxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butyl-per-2-Ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-Ethylhexyl)peroxidcarbonat, Dicyclohexylperoxidcarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidcarbonat, Dimyristilperoxidcarbonat, Diacytylperoxidcarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-per-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcylohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amyl-perneodecanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-Dimethylen)Isobutyramidin-Dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)Isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis[2-(2'-Imidazolin-2-yl)Propan]Dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-Cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Men-

12

gen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht.

5 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze wie
10 Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3×10^{-6} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redox-
15 katalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so-
20 genannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate,
25 Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azido-naphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-Ethyl-4-Azidobenzoat,
30 5-Azido-1-Naphthyl-2'-(N,N-Dimethylamino)Ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)Maleinimid, N-Acetyl-4-Sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoesäure, 2,6-Bis(p-Azidobenzyliden)Cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-Azidobenzyliden)-4-Methylcyclohexanon. Die Photoini-
35 tiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung (Gelvernetzung) werden Poly-
40 mère, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomeren hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen re-
45 aktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen.

Geeignete reaktive Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen, ebenso Beispiele für solche Vernetzer.

5 Weitere geeignete Vernetzer zur Nachvernetzung sind multifunktionelle Basen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind oben bereits aufgeführt worden.

10 Die Vernetzer werden den säuregruppenträgenden Polymeren oder Salzen bei der Nachvernetzung in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers, zugesetzt.

15 Die vernetzten Polymere werden vorzugsweise neutralisiert oder teilneutralisiert eingesetzt. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 %, insbesondere 50 bis 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage: Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet.

20 Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Daraufhin sind prim., sek. und tert. Amine einsetzbar. Die Neutralisation kann vor, während und 25 nach der Polymerisationsreaktion erfolgen.

Als technische Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden, 30 wie sie z.B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, erläutert sind.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 Gew.-%ige wässrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pflanzengrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

40 Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 10°C bis 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

45 Durch 1 bis 10 stündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C,

14

können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Bevorzugt werden Hydrogel-bildende Polymere, die oberflächennach-
5 vernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich be-
kannter Weise mit getrockneten, gemahlenen und abgesiebten Poly-
merpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der
10 Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form
einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Par-
tikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare
organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind
Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

15

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether
20 von Polyalkylenglykolen,
- Alkoxsilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen
25 auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasser-
stoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte
30 mit Epichlorhydrin,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol,
Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mitt-
leren Molekulargewicht M_w von 200 – 10000, Di- und Polyglyce-
rin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole so-
35 wie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie
Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin,
Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazo-
40 lin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methy-
lenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-
Harze,

45

- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

5 Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

10 Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglycoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

15 Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten 20 Trockner, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt 100 bis 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei 25 sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

30 Die Zugabe der Alumosilikate kann vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen. Das Alumosilikat kann dabei sowohl als solches, als auch in Form der Einzelkomponenten als Aluminat und Silikat zugegeben werden. Bei der letzteren Variante kann die Zugabe der Einzelkomponenten getrennt und unabhängig voneinander 35 vor, während und nach der Polymerisation erfolgen. In allen Fällen erfolgt die Alumosilikatzugabe vor der Trocknung und vor der Oberflächennachvernetzung. Die Zugabe des Alumosilikats erfolgt im Allgemeinen als wässrige Suspension oder pulverförmig. Die Einzelkomponenten Aluminat und Silikat werden bevorzugt als wässrige 40 alkalische Lösung zugegeben.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Hydrogel-bildenden Polymere liegt im Bereich von 3 bis 7, bevorzugt zwischen 4 und 6 und besonders bevorzugt zwischen 4,5 und 6. Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich durch hohe Permeabilität durch gequollenes Gel (geringes Gelblocking) durch und Geruchsbindungseigenschaften aus. Trotzdem besitzen sie die für die praktische Anwendung er-

16

forderliche hohe Absorptionskapazität.

Die Permeabilität kann als Saline Flow Conductivity (SFC) und als Wicking Index ausgedrückt werden (siehe US 5,599,335 und EP-761 191 A). Die Polymere besitzen einen SFC-Wert von 15 bis 5 $400 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$, vorzugsweise 60 bis $400 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$.

Der CRC-Wert (Centrifuge Retention Capacity) liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 50 g/g, vorzugsweise 25 bis 40 g/g und insbesondere 28,5 bis 40 g/g.

Der AUL-Wert (0,7 psi) (Absorption under Load) liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 50 g/g, vorzugsweise 20-40 g/g und insbesondere 26-40 g/g.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Hydrogel-bildenden Polymere als Absorbentien für wässrige Flüssigkeiten, wie Wasser, Blut, Urin etc., zur Formulierung kosmetischer Zubereitungen, als Verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden faserigen Flächengebilden sowie als Bohrspülungen und Zementschlämme bei der Erdölgewinnung.

20 Bevorzugt ist die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) in Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hygieneartikel, umfasst 25 fassend

- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
- (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
- 30 (C1) 10-100 Gew.-% des erfindungsgemäßem Hydrogel-bildenden Polymers und
- (C2) 0-90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) sich befindende Tissueschicht und
- 35 (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) sich befindende Aufnahmeschicht.

Unter Hygieneartikel sind dabei Inkontinenzeinlagen und Inkontinenzhosen für Erwachsene, Windeln, Tampons, Damenbinden etc. zu verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material hierfür besteht im Allgemeinen aus üblichen synthetischen oder halb-synthetischen Fasern oder Filmen von Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürlichen Fasern wie Baumwolle. Bei nichtgewebten Materialien sind die Fasern in der Regel durch Bindemittel wie

Polyacrylate verfestigt. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel 5 aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

Der Kern (C) enthält neben dem erfindungsgemäßen Hydrogel-bildenden Polymer (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophil ist zu verstehen, daß sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die 10 Faser verteilen. Im Allgemeinen ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1-200 μm , bevorzugt 10-100 μm . Darüberhinaus haben die Fasern eine 15 Mindestlänge von 1 mm.

Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials, bezogen auf die Gesamtmenge des Kerns, beträgt bevorzugt 20-80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-70 Gew.-%.

20 Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben.

25 Beschreibung der Testmethoden:

Zentrifugenretentionskapazität (CRC = Centrifuge Retention Capacity)

30 Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden 0.2000 ± 0.0050 g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 - 850 μm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird 30 Minuten in einen Überschuß der Test- 35 lösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des zentrifugierten Teebeutels.

40 Als Testlösung wird bevorzugt 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung eingesetzt oder synthetische Harnersatz-Lösung verwendet. Synthetische Harnersatz-Lösung wird nach folgender Rezeptur hergestellt:

0,42 g/l Magnesiumsulfat, wasserfrei
45 4,50 g/l Kaliumchlorid
7,60 g/l Natriumchlorid
18,0 g/l Harnstoff

18

0,34 g/l Calciumsulfat-Dihydrat
 3,54 g/l Kaliumdihydrogenphosphat
 0,745 g/l Di-Natriumhydrogenphosphat
 0,001 g/l Triton X-100 (t-Octylphenol mit 9-10 Ethylen-oxideinheiten).

5

Absorption unter Druck (AUL = Absorbency Under Load) (0.7 psi)

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi stellt ein Plexiglas-10 Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm dar, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 μm besitzt. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte 15 in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden $0,900 \pm 0,005$ g Hydrogel-bildendes Polymer 20 (Korngrößenverteilung 150–800 μm in den Plexiglas-Zylinder einge-wogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden ver-teilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Ple-xiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastik-25 platte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte einer Pe-trischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Na-triumchloridlösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit 30 der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne daß die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschliessend wird ein rundes Fil-terpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße < 20 μm (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die ke-ramische Platte gelegt. Der Hydrogel-bildendes Polymer 35 enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belas-sen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petri-schale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Ge-wicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollenes Hydro-40 gel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastik-platte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$45 \quad \text{AUL } 0.7 \text{ psi } [\text{g/g}] = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

19

Saline Flow Conductivity (SFC)

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist beschrieben in U.S. 5,599,335.

5

Wicking-Index

Die Testmethode zur Bestimmung des Wicking-Index ist beschrieben in EP 0 761 191.

10

Messung des pH-Wertes der Hydrogel-bildenden Polymere

100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung werden in einem 150 ml-Becher-glas mit Hilfe eines Magnetrührers mit moderater Geschwindigkeit 15 gerührt, so dass durch das Rühren keine Luft in die Lösung einge-zogen wird. Zu dieser Lösung werden $0,5 \pm 0,001$ g Hydrogel-bil-dendes Polymer gegeben und 10 Minuten gerührt. Nach 10 Minuten wird der pH der Lösung mit Hilfe einer pH-Glaselektrode gemessen, wobei der Wert erst dann abgelesen wird, wenn er stabil ist, frü-20 hestens jedoch nach 1 Minute.

Ermittlung der Geruchsbindingseigenschaften

Zur Ermittlung der Geruchsbindingseigenschaften der erfindungsge-25 mäßen Polymere wurden 0,5 g des zu untersuchenden Polymers der Kornfraktion 106-850 μm mit 10 ml einer Echturinprobe verrührt. Die Proben wurden verschlossen und 3 Stunden bei $T=37^\circ\text{C}$ tempe-riert. Die Auswertung erfolgte über die Austestung des Geruchs durch 10 Personen, die entsprechend ihrer Wahrnehmung der Geruch-30 sentwicklung unterschiedlicher Intensität eine Bewertung in 4 Punkten vornahmen:

- 1 = keine Geruchsentwicklung
- 2 = schwache Geruchsentwicklung
- 35 3 = starke Geruchsentwicklung
- 4 = extrem starke Geruchsentwicklung

Die erhaltene Punktewertung durch die einzelnen Personen wurde ad-diert und die Summe durch die Personenzahl dividiert. Die Ergeb-40 nisse dieser Untersuchungen sind in Tabellen 1 bis 3 zu finden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1:

45

20

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2902 g auf 15°C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 5,72 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Mono-
 5 merlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ werden eine Lösung aus 0,52g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertem Wasser zugegeben. Nach weiterem N₂-Einleiten und einem O₂-Gehalt von 1,3 ppm werden 0,165 g
 10 einer 35%igen H₂O₂-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser, zugegeben und schließlich werden bei einem O₂-Gehalt von 1,0 ppm 0,0208 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel,
 15 das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 8 g eines synthetischen trioktaedrischen Schichtsilikates der mineralogischen Bezeichnung "Saponit" [SKS-20 der HOECHST AG], suspendiert in 210,8 g Natronlauge 50%ig, versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und
 20 zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle
 25 gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 35 g/g, Absorption unter Druck AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus
 30 0,5 g Propandiol-1,2, 0,5 g Wasser, 0,02 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,015 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 140 °C getempert.

35 Man erhält ein Produkt mit Performancedaten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Beispiel 2:

40 1000 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen, zerkleinerten Gels werden mit 9,6 g Natronwasserglaslösung (27 Gew.-% bezogen auf SiO₂) und 0,26 g Na-Aluminat, beides gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen
 45 Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

21

Man erhält ein Produkt folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 36 g/g, Absorption unter Druck AUL (0,3 psi) = 11 g/g.

5 20 g des so erhaltenen Produktes werden analog zu Beispiel 1 oberflächennachvernetzt. Man erhält ein Produkt mit Performance-daten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Vergleichsbeispiel 1:

10

Man wiederholt Beispiel 1, jedoch ohne Zusatz eines Schichtsilikats. Stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 213 g 50 %iger Natronlauge.

15 Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 1. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch deutlich geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 1 und 2 unterscheidet, d.h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht nur schwer hindurchläßt. Performance-daten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3:

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2900 g auf 15°C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ wird 30 eine Lösung aus 0,135 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertes Wasser zugegeben, nach weiterem N₂-Einfüllen und einem O₂-Gehalt von 0,8 ppm werden 0,0425 g einer 35%igen H₂O₂-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser zugegeben und schließlich werden bei einem O₂-Gehalt von ca. 0,08 ppm 35 0,0054 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 80 °C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 9,6 g Natronwasserglaslösung (27 Gew.-%ig 40 bezogen auf SiO₂) und 2,6 g Na-Aluminat, beides gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

45

22

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 32 g/g, Absorption unter Druck AUL (0,3 psi) = 12 g/g.

5 20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 0,8 g Propandiol-1,2, 1,2 g Wasser, 0,04 g 2-Oxazolidinon und 0,024 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 175°C getempert.

10

Man erhält ein Produkt mit Performance dataen, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Beispiel 4:

15

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2900 g auf 15 °C abgekühltes entionisiertes Wasser vorgelegt und 38,4 g Natronwasserglaslösung (27 gew.-% bezogen auf SiO₂) und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g

20 Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ wird eine Lösung aus 0,135 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g entionisiertes Wasser zugegeben, nach weiter-

25 rem N₂-Einleiten und einem O₂-Gehalt von 0,8 ppm werden 0,0425 g einer 35%igen H₂O₂-Lösung, verdünnt mit 12 g entionisiertem Wasser zugegeben und schließlich werden bei einem O₂-Gehalt von ca. 0,08 ppm 0,0054 g Ascorbinsäure, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren

30 Verlauf die Temperatur bis auf ca. 80°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 2,6 g Na-Aluminat, gelöst in 210,8 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 73 Mol-%) und zweimal durch einen Mischextruder gefahren. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur

35 über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt mit folgenden physikalischen Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Zentrifugenretention = 32 g/g, Absorption unter Druck AUL (0.3 psi) = 12 g/g.

20 g des so erhaltenen Produktes werden in einem Pulvermischaggregat (WARING-Blender) mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 0,8 g Propandiol-1,2, 1,2 g Wasser, 0,04 g 2-Oxazolidinon und 0,024 g Aluminiumsulfat, besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei einer Temperatur von 175 °C getempert.

23

Man erhält ein Produkt mit Performance data, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Vergleichsbeispiel 2:

5

Man wiederholt Beispiel 3, jedoch ohne Zugabe von Natronwasserglas und Na-Aluminat. Stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 213 g 50 %iger Natronlauge.

10 Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, Performance data sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

15

Vergleichsbeispiel 3:

Man wiederholt Beispiel 3, jedoch werden bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Geles nur 9,6 g Natronwasserglaslösung 20 (27 gew.-%ig bezogen auf SiO_2), gelöst in 213 g 50 %iger Natronlauge, zugegeben. Es wird kein Na-Aluminat verwendet.

Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im wesentlichen dadurch von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, daß es geringere Permeabilität (SFC) aufweist, d.h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht nur schwer hindurchläßt. Performance data sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

30 Vergleichsbeispiel 4:

Man wiederholt Beispiel 3, jedoch werden bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Geles nur 2,6 g Na-Aluminat, gelöst in 213 g 50 %iger Natronlauge, zugegeben. Es wird kein Natronwasserglas verwendet.

Auch die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu Beispiel 3. Man erhält ein Produkt, das sich im wesentlichen durch geringere Permeabilität (SFC) von den Produkten aus Beispiel 3 und 4 unterscheidet, d. h. Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht schlechter hindurchläßt. Performance data sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 5:

45

In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuierten Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l (WERNER & PFLEIDERER) wird eine zuvor separat hergestellte, auf ca. 25° C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 686 g entionisiertes Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 1,18 g Polyglykoldiacrylat. Unter Rühren (11 UpM) werden über einen Tropftrichter 172 g einer 50%igen wässrigen Suspension eines Zeolith-A-Typen [WESELLITH® S (Slurry) der DEGUSSA AG] eingesaugt.

10 Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,2 g Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g entionisiertem Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g entionisiertem Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein auf 75°C vorgeheizter Mantelheizkreislauf (Bypass) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und Erreichen von T_{max} wird der Mantelheizkreislauf wieder auf Bypass umgestellt und es wird 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt und das Produkt ausgetragen. Die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

25 300 g des so erhaltenen Produktes der Kornverteilung 75-800 μ m wurden in einem Pulvermischaggregat mit einer homogenen Lösung, bestehend aus 4,5 g Propandiol-1,2, 10,5 g Wasser und 0,09 g Ethylenglykoldiglycidylether, besprüht und während eines Zeitraumes von 50 Min. bei einer Temperatur von 180°C getempert.

30 Man erhält ein Produkt mit Performance Daten, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Beispiel 6:

35 In einen mittels Vakuumpumpe auf 980 mbar absolut evakuiertem Laborkneter mit einem Arbeitsvolumen von 2 l (WERNER + PFLEIDERER) wird eine zuvor separat hergestellte, auf ca. 25 °C abgekühlte und durch Einleiten von Stickstoff inertisierte Monomerlösung eingesaugt. Die Monomerlösung setzt sich wie folgt zusammen: 686 g entionisiertes Wasser, 431 g Acrylsäure, 335 g NaOH 50%ig, 1,18 g Polyglykoldiacrylat (Molekulargewicht = 494). Unter Rührung (11 UpM) werden über einen Tropftrichter 172 g einer 50%igen wässrigen Suspension eines Zeolith-A-Typen [WESELLITH® S (Slurry) der DEGUSSA AG] eingesaugt. Zur besseren Inertisierung wird der Kneter evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Anschließend wird

eine Lösung aus 1,2 g Natriumpersulfat, gelöst in 6,8 g entionisiertem Wasser und nach weiteren 30 Sekunden eine weitere Lösung, bestehend aus 0,024 g Ascorbinsäure, gelöst in 4,8 g entionisiertem Wasser eingesaugt. Es wird mit Stickstoff gespült. Ein auf 75 5 °C vorgeheizter Mantelheizkreislauf (Bypass) wird auf den Knetermantel umgestellt, die Rührerdrehzahl auf 96 UpM erhöht. Nach einsetzender Polymerisation und noch vor Erreichen von T_{max} , was durch Online-Erfassung der Viskositäts- und Temperaturdaten exakt festzustellen ist, werden 86 g einer 50%igen wässrigen Suspension 10 eines Zeolith-A-Typen [WESELLITHS® S (Slurry) der DEGUSSA AG] mittels einer Dosierpumpe dem Kneter zugefügt. Nach Erreichen von T_{max} wird der Mantelheizkreislauf wieder auf Bypass umgestellt und es wird 15 Minuten ohne Heizung/Kühlung nachpolymerisiert, anschließend gekühlt und das Produkt ausgetragen. Die entstandenen 15 Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

300 g des so erhaltenen Produktes der Kornverteilung 75-800 μm wurden in einem Pulvermischaggregat mit einer homogenen Lösung, 20 bestehend aus 4,5 g Propandiol-1,2, 10,5 g Wasser und 0,09 g Ethylenglykoldiglycidylether, besprüht und während eines Zeitraumes von 50 Min. bei einer Temperatur von 180°C getempert.

Man erhält ein Produkt mit Performance- 25 data, die der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Vergleichsbeispiel 5:

Man wiederholt Beispiel 6, jedoch ohne Zugabe einer Zeolith-Suspension. 30

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Pulvers erfolgt analog zu den Beispielen 5 und 6. Man erhält ein Produkt, das sich im Wesentlichen durch deutlich geringere Permeabilität (SFC) 35 von den Produkten aus Beispiel 5 und 6 unterscheidet. Performance- data sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 7:

40 In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 4005 g entionisiertes Wasser vorgelegt, 500 g Natriumhydrogencarbonat darin suspendiert und 2000 g Acrylsäure unter Rühren so zufließen lassen, daß kein Überschäumen durch einsetzende CO_2 -Entwicklung 45 eintritt. Es werden nun eine Emulsion aus 1,3 g Sorbitanmonocoat in 100 g entionisiertem Wasser sowie 5 g Allylmethacrylat zugesetzt und die Lösung wird durch Einleiten von Stickstoff wei-

26

ter inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe des Initiatorsystems, bestehend aus 1,66 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g entionisiertem Wasser, 3,33 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entionisiertem Wasser sowie 0,3 g Ascorbinsäure, 5 gelöst in 25 g entionisiertem Wasser, wobei die Komponenten nacheinander unter Röhren zugegeben werden. Die Reaktionslösung wird danach ohne Röhren stehen gelassen, wobei durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur auf ca. 90°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

10

1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe einer Aufschlammung von 240 g eines Zeolith-A-Typen [WESELLITH® XD der DEGUSSA AG] in 470 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die 15 entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Produkt zeigt auch im nicht oberflächennachvernetzten Zustand ausgezeichnete Permeabilität durch gequollenes Gel.

20 100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch weiter verbesserte Permeabilität und exzellente Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Darüberhinaus zeigt das Polymer ebenso hervorragende Permeabilität und Wicking-Eigenschaften für Schafsstut, was die Eignung derartiger Produkte für den Einsatz im Femcare-Bereich indiziert.

25

Beispiel 8:

1000 g des gemäß Beispiel 7 hergestellten festen Gels werden unter Zugabe einer Aufschlammung von 150 g eines Zeolith-A-Typen 35 [WESELLITH® XD der DEGUSSA AG] in 200 g NaOH 50 %ig und 300 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen. Das erhaltene Produkt zeigt auch im nicht oberflächennachvernetzten Zustand gute Permeabilität durch gequollenes Gel, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch weiter verbesserte Per-

meabilität und gute Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Vergleichsbeispiel 6:

5

1000 g des gemäß Beispiel 7 hergestellten festen Gels werden unter Zugabe von ausschließlich 200 g NaOH 50%ig und 300 g entionisiertem Wasser mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel 10 werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet und gemahlen.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers werden in einem Labor-Mischaggregat analog zu den Beispielen 7 und 8 mit einer Lösung 15 aus 3,9 ml Wasser, 0,075 g Ethylenglykoldiglycidylether und 0,075 g Aluminiumsulfat besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei 120°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch ungenügende Permeabilität und nur mäßige Wicking-Eigenschaften, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

20

Beispiel 9:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Zeolith-A-Typ [WESELLITH® P der DEGUSSA AG], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt 30 wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 10:

35

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Deodorizing Powders vom Zeolith-Typ [ABSCENTS® 1000 der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden 40 bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 11:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Deodorizing Powders vom Zeolith-Typ [ABSCENTS® 2000 der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

10 Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

15 Beispiel 12:

1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Molekulsiebes vom Zeolith-Typ [MOLSIV® ADSORBENTS 5A der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Beispiel 13:

30 1000 g saures Gel aus Beispiel 1 werden mit 13 g eines Molekulsiebes vom Zeolith-Typ [MOLSIV® ADSORBENTS 13X der UOP], suspendiert in 210 g Natronlauge 50%ig, versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel werden bei einer Temperatur von über 150°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Die Oberflächennachvernetzung des so erhaltenen Produktes erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch eine Performance, die aus nachfolgender Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 1:

5	Bei-spiel	Al-Sil b.a. AS	in NaCl 0,9 %		in synth. HE-Lsg.		SFC X 10 ⁻⁷ cm ³ s/g	Geruch
			CRC g/g	AUL 0,7 g/g	CRC g/g	AUL 0,7 g/g		
10	1	3	29	26	30,0	22,4	30	1,7
15	2	1% Si likat 0,1% Na-Al	28,5	25,4	26,4	20,6	28	2,0
20	Vergl.1		29	26	22,4	18,3	10	3,3
25	3	1% Si- likat 1% Na-AL	24,3	23,7	24,6	21,3	152	1,5
30	4	1% Si- likat 1% Na-Al	25,8	23,6	24,8	22,6	139	1,7
35	Vergl.2		25,8	22,6	19,0	15,1	51	3,5
40	Vergl.3	1% Si- likat	25	23	24,1	20,4	55	3,1
45	Vergl.4	1% Na-Al	25,3	23,1	23,9	19,6	56	2,6
50	5	20	27,6	21,4	25,1	19,8	121	1,6
55	6	10	28,7	19,8	25,6	18,2	85	2,0
60	Vergl.5		29,9	14,3	23,6	10,6	18	3,6

30 Tabelle 2:

35	Bei-spiel	Al-Sil b.a.A %	SFC X 10 ⁻⁷ cm ³ s/g		Geruch	Wicking Index Min.
40	7	79	280		2,1	3
45	8	50	105		1,8	11
50	Vergl.6		13		3,4	36

30

Tabelle 3:

5	Bei- spiel	Al-Sil b.a. AS %	In NaCl 0,9%		In synth. HE-Lsg.		Geruch	Wicking Index- Min.
			CRC g/g	AUL 0,7 g/g	CRC g/g	AUL 0,7 g/g		
10	9	5	28,8	25,3	29,0	22,5	19	1,8
10	10	5	28,3	25,6	27,7	22,6	25	1,5
11	11	5	27,8	26,1	25,6	22,9	27	1,9
12	12	5	28,2	25,8	23,8	21,9	21	1,5
15	13	5	28,4	25,7	23,7	22,4	24	1,7
	Vergl.1	-	29	26	22,4	18,3	10	3,1

Al-Sil: Alumosilikat

20 b.a.: bezogen auf

AS: Acrylsäure

HE-Lsg: Harnersatzlösung

Die nach Beispiel 1 bis 13 erhaltenen Hydrogel-bildenden Polymere
 25 zeichnen sich im Gegensatz zu den in den Vergleichsbeispielen er-
 haltenen Polymeren durch hervorragende Absorptionsqualität und
 -quantität aus und weisen eine verbesserte Stabilität des
 gequollenen Hydrogels vor allem bei höheren Salzgehalten, eine
 30 gesteigerte Flüssigkeitspermeabilität, sowie verbesserte Geruchs-
 bindungseigenschaften auf.

35 259/ch

40

45

Patentansprüche

1. Hydrophile, quellfähige, Hydrogel-bildende Polymere mit Alumosilikatanteil.
2. Polymere nach Anspruch 1, die säuregruppenhaltige, olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Salze davon einpolymerisiert enthalten.
- 10 3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, die α , β -ethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder Salze davon einpolymerisiert enthalten.
- 15 4. Polymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Alumosilikatanteil im Bereich von 0,05 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymergewicht ohne Alumosilikat, beträgt.
5. Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der 20 Alumosilikatanteil auf einem Alumosilikat mit Glimmer- oder Zeolithstruktur basiert.
6. Polymere nach Anspruch 5, wobei der Alumosilikatanteil auf einem Zeolith der Formel

25

$$M_{2/z}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$$

basiert, wobei M für H oder ein ein- oder zweiwertiges Metall steht, z der Wertigkeit von M entspricht, x für eine Zahl im Bereich von 1,8 bis 12 steht und y für 0 bis 8 steht.

7. Absorbierender Gegenstand, umfassend wenigstens ein Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 35 8. Absorbierender Gegenstand nach Anspruch 7 in Form eines Hygieneartikels, umfassend
 - (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung,
 - (B) eine untere füssigkeitsundurchlässige Schicht,
 - (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
 - (C1) 10 bis 100 Gew.-% des Hydrogel-bildenden Polymers
 - (C2) 0 bis 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial,

32

(D) gegebenenfalls eine Tissueschicht, die sich unmittelbar oberhalb oder unterhalb des Kerns (C) befindet und

5 (E) gegebenenfalls eine zwischen (A) und (C) vorhandenen Aufnahmeschicht.

9. Verwendung der Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Absorption wässriger Flüssigkeiten, Dispersionen und Emulsionen.

10

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61L15/18 A61L15/60 B01J20/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP ;SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8 October 1997 (1997-10-08) page 3, line 47 - line 59 page 3, line 5 - line 35 page 9, line 45 -page 10, line 11 page 2, line 9 - line 46 ---	1-7,9,10
X	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1991 (1991-08-22) page 2, line 21 -page 2, line 26 page 6, line 28 - line 37 page 7, line 8 -page 9, line 27 page 14, line 17 -page 16, line 14 claims; examples ---	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2001

Date of mailing of the international search report

30/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent-Office, P.B.-5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651.epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03012

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 86 04910 A (DOW CHEMICAL CO) 28 August 1986 (1986-08-28) page 2, line 11 -page 4, line 25 page 5, line 3 -page 6, line 29 ---	1-7,9,10
X	US 4 735 987 A (MORITA YASUHIRO ET AL) 5 April 1988 (1988-04-05) column 1, line 68 -column 2, line 8 column 2, line 24 -column 4, line 30 claims ---	1-6
P,X	WO 00 72958 A (ALBERTA RES COUNCIL INC) 7 December 2000 (2000-12-07) page 6, line 18 -page 7, line 20 claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0799861	A 08-10-1997	JP 8176338 A		09-07-1996
		US 5980879 A		09-11-1999
		WO 9619539 A		27-06-1996
WO 9112031	A 22-08-1991	AU 7259791 A		03-09-1991
		CN 1054903 A		02-10-1991
		FI 923595 A		11-08-1992
		IE 910446 A		14-08-1991
		PT 96733 A		29-11-1991
WO 8604910	A 28-08-1986	AU 566617 B		22-10-1987
		AU 3996585 A		10-09-1986
		BR 8507179 A		14-07-1987
		EP 0211828 A		04-03-1987
		JP 62500033 T		08-01-1987
		JP 63500966 T		07-04-1988
US 4735987	A 05-04-1988	JP 2059911 C		10-06-1996
		JP 7078095 B		23-08-1995
		JP 62223203 A		01-10-1987
		JP 62254841 A		06-11-1987
		JP 62254842 A		06-11-1987
WO 0072958	A 07-12-2000	AU 4903900 A		18-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03012

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/18 A61L15/60 B01J20/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	EP 0 799 861 A (UNICHARM CORP ;SANYO CHEMICAL IND LTD (JP)) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) Seite 3, Zeile 47 - Zeile 59 Seite 3, Zeile 5 - Zeile 35 Seite 9, Zeile 45 -Seite 10, Zeile 11 Seite 2, Zeile 9 - Zeile 46 ---	1-7,9,10
X	WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1991 (1991-08-22) Seite 2, Zeile 21 -Seite 2, Zeile 26 Seite 6, Zeile 28 - Zeile 37 Seite 7, Zeile 8 -Seite 9, Zeile 27 Seite 14, Zeile 17 -Seite 16, Zeile 14 Ansprüche; Beispiele ---	1-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Juli 2001	30/07/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03012

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	WO 86 04910 A (DOW CHEMICAL CO) 28. August 1986 (1986-08-28) Seite 2, Zeile 11 -Seite 4, Zeile 25 Seite 5, Zeile 3 -Seite 6, Zeile 29 ---	1-7,9,10
X	US 4 735 987 A (MORITA YASUHIRO ET AL) 5. April 1988 (1988-04-05) Spalte 1, Zeile 68 -Spalte 2, Zeile 8 Spalte 2, Zeile 24 -Spalte 4, Zeile 30 Ansprüche ---	1-6
P,X	WO 00 72958 A (ALBERTA RES COUNCIL INC) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) Seite 6, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 20 Ansprüche; Beispiele -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0799861 A	08-10-1997	JP	8176338 A	09-07-1996
		US	5980879 A	09-11-1999
		WO	9619539 A	27-06-1996
WO 9112031 A	22-08-1991	AU	7259791 A	03-09-1991
		CN	1054903 A	02-10-1991
		FI	923595 A	11-08-1992
		IE	910446 A	14-08-1991
		PT	96733 A	29-11-1991
WO 8604910 A	28-08-1986	AU	566617 B	22-10-1987
		AU	3996585 A	10-09-1986
		BR	8507179 A	14-07-1987
		EP	0211828 A	04-03-1987
		JP	62500033 T	08-01-1987
		JP	63500966 T	07-04-1988
US 4735987 A	05-04-1988	JP	2059911 C	10-06-1996
		JP	7078095 B	23-08-1995
		JP	62223203 A	01-10-1987
		JP	62254841 A	06-11-1987
		JP	62254842 A	06-11-1987
WO 0072958 A	07-12-2000	AU	4903900 A	18-12-2000